

THERMO-CONTRACTIVE COMPOSITE FILM

Publication number: JP57015958 (A)

Publication date: 1982-01-27

Inventor(s): ISAKA TSUTOMU; KAWASE MITSUNOBU; NAGANO HIROMU

Applicant(s): TOYO BOSEKI

Classification:


- international: *B32B27/32; B32B7/02; C08L23/00; C08L23/18; B32B27/32; B32B7/02; C08L23/00; (IPC1-7): B32B27/32; B32B7/02*


- European:

Application number: JP19800091354 19800703

Priority number(s): JP19800091354 19800703

Also published as:

 JP63062390 (B)

 JP1518106 (C)

Abstract not available for JP 57015958 (A)

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—15958

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
B 32 B 7/02 1 0 6 7603—4F
// B 32 B 27/32 1 0 3 8117—4F

⑬公開 昭和57年(1982)1月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭熱収縮性複合フィルム

江南市大字村久野字向野38の4

⑮特 願 昭55—91354

⑯発 明 者 永野熙

犬山市大字木津字前畑344

⑰出 願 昭55(1980)7月3日

⑰出 願 人 東洋紡績株式会社

⑱発 明 者 井坂勤

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

犬山市大字木津字前畑344

⑲発 明 者 川瀬光伸

⑲代 理 人 弁理士 坂野威夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱収縮性複合フィルム

2. 特許請求の範囲

〔1〕プロピレン系重合体とブテン系重合体との混合樹脂を基層とし、該基層の少なくとも片面に、融点150℃以下のオレフィン系樹脂の表面層を有する複合フィルムにして、該複合フィルムの横方向もしくは縦方向のいずれか一方の120℃における熱収縮率が他方向の熱収縮率に対して2倍以上であることを特徴とする熱収縮性複合フィルム。

〔2〕複合フィルムの横方向の熱収縮率が縦方向の熱収縮率に対して2倍以上である特許請求の範囲第1項記載の熱収縮性複合フィルム。

〔3〕少なくとも片面にコロナ放電処理を行ない、該面に印刷インク層もしくは接着剤層を設けた特許請求の範囲第1項または第2項記載の熱収縮性複合フィルム。

〔4〕プロピレン系重合体がアイソタクチックポ

リアプロピレン、および炭素数2～10の α -オレフィンを2.5～25重量%含有せるプロピレン・ α -オレフィン共重合体であり、またブテン系重合体がアイソタクチックポリブテン-1、および炭素数2～10の α -オレフィンを1～20重量%含有せるブテン・ α -オレフィン共重合体である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の熱収縮性複合フィルム。

3. 発明の詳細な説明

この発明は熱収縮性複合フィルム、特に熱収縮性オレフィン系複合フィルムに関する。

最近、包装物品の外観向上のための外装、内容物の直接衝撃を避けるためのタイト包装、ガラスびんもしくはプラスチック容器の保護と商品の表示とを兼ねたラベル包装、その他輸送空間の減少、包装物品の結束等を目的として、包装品の外装、各種成型品のラベルシール、キャップシール等が広く使用されている。これらの目的に使用されるプラスチックフィルムは、異方性の熱収縮性、ヒートシール性、印刷性等を具備することが要求さ

れている。

上記の目的を達するものとして、従来、ポリ塩化ビニル、電子線照射したポリエチレン等からなるフィルムが使用され、またインスタントカップラーメンの容器のような軽包装材料として2軸延伸ポリプロピレンフィルムが使用されている。しかしながら、上記ポリ塩化ビニルフィルムは、熱収縮性が良い反面、ヒートシール性に乏しくて接着剤を使用せねばならず、また廃棄物の焼却に際して発生塩素ガスによる腐食、環境問題があつて好ましくない。また上記ポリエチレンフィルムの場合は、透明性、光沢性が十分でなく、また縦、横方向の熱収縮率が異なるフィルムを得難い。さらに2軸延伸ポリプロピレンフィルムは、低温での熱収縮率が低いために高温で熱収縮させる必要があり、その際被包装物の温度も上昇し、被包装物の変質、着色などの障害、外装材あるいは容器自体の変形などを生ずる。

この発明者は、上記の問題を解決し市場の要求に応えるために鋭意研究した結果、この発明を完

成するに至つたのである。

すなわちこの発明は、プロピレン系重合体とブテン系重合体との混合樹脂を基層とし、該基層の少なくとも片面に、融点150℃以下のオレフィン系樹脂の表面層を有する複合フィルムにして、該複合フィルムの横方向もしくは縦方向のいずれか一方の120℃における熱収縮率が他方向の熱収縮率に対して2倍以上であることを特徴とする熱収縮性複合フィルムである。

この発明の複合フィルムの厚みは10～500ミクロンの範囲であり、通常のフィルムと称せられる場合は、表面層の厚み0.2～20ミクロン、基層の厚み10～200ミクロンであり、通常のシートと称せられる場合は表面層の厚み1～80ミクロン、基層250～500ミクロンが一般的である。この明細書においては、フィルムとシートを区別することなく、複合シートを含めて複合フィルムと総称する。

複合フィルムの基層を形成する混合樹脂のうち、プロピレン系重合体は、アイソタクチックポリプロ

ピレン、およびプロピレンと炭素数2～10（炭素数8を除く）の α -オレフィンとの共重合体である。そしてこの共重合体中の α -オレフィン成分の含有量は全共重合成分に対して2.5～25重量%、好ましくは8.6～20重量%である。

上記プロピレン系重合体のうち、ポリプロピレンのメルトインデックス（測定温度280℃、単位g/10分、以下MIと略称する）は、0.5～10、好ましくは1.0～7である。ポリプロピレンのMIが0.5未満であると、透明、平滑なフィルムを得るためには、製膜速度が小さく、負荷動力を多く消費する。またMIが10を越えると、熱収縮性が低下し、特に低温域における熱収縮率が小さく、また透明性も低下する。またプロピレン・ α -オレフィン共重合体のMIは0.1～20、好ましくは1.5～9である。この共重合体中のMIの上、下限値の意義は、上記ポリプロピレンの場合と同様である。

複合フィルムの基層を形成する他の樹脂のブテン系重合体は、アイソタクチックポリブテン-1、

およびブテン-1と炭素数2～10（炭素数4を除く）の α -オレフィンとの共重合体である。そしてこの共重合体中の α -オレフィン成分の含有量は、全共重合成分に対して1～20重量%、好ましくは1～15重量%である。

上記ブテン系重合体のうち、ポリブテン-1のMIは、0.1～20、好ましくは1.0～10である。ポリブテン-1のMIが0.1未満であると、ポリプロピレンの場合と同様に、透明、平滑なフィルムを得るための製膜速度が小さく、負荷動力が多くなり、またMIが20を越えると透明性が低下する。ブテン・ α -オレフィン共重合体のMIは、上記ポリブテン-1と同じく、0.1～20、好ましくは1.0～10であり、この上、下限値の意義は上記ポリブテン-1の場合と同様である。

複合フィルムの基層は、上記のプロピレン系重合体とブテン系重合体との混合樹脂によつて形成されるが、フィルムの透明性、光沢性の点からみてプロピレン・ α -オレフィン共重合体とブテン系重合体との混合物が好ましい。混合樹脂中のプロ

ロビレン系重合体の混合割合は全混合樹脂に対して5～95重量%、好ましくは15～90重量%である。プロビレン系重合体の混合割合が5重量%未満であると、複合フィルムの膜が弱くなつて自動包装機に使用できず、また収縮性の開始温度が高くなり、かつ得られる熱収縮率も低下する。これに反し混合割合が95重量%を超えると、上記5重量%未満の場合と同様に、収縮性の開始温度が高く、かつ熱収縮率は低下する。

次に、上記基層の少なくとも片面に設けられる表面層は、融点150℃以下、好ましくは147℃以下、更に、好ましくは185℃以下のオレフィン系樹脂であり、これらのオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロビレン・ α -オレフィン共重合体、ポリブテン-1、ブテン・ α -オレフィン共重合体、ヘキセン・ α -オレフィン共重合体などがあげられる。上記に例示した共重合体、たとえばエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンを主要成分とし、 α -オレフィンは炭素数が8

なる。

この発明の複合フィルムの樹脂には、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの添加剤を混合し、自動包装性、被包装物の滑り性を向上することができる。帯電防止剤としては、アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、アルキルアミドのエチレンオキシド付加物、ベタイン型帯電防止剤、その他脂肪酸エステルモノグリセリド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどが例示され、また滑剤としては、高級脂肪酸アミド系、高級脂肪酸エステル系、ワックス系、金属石けん等が一般的である。アンチブロッキング剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、けい酸マグネシウム、りん酸カルシウムのような無機系添加剤、非イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、非相溶性の有機重合体（例えばポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなど）が用いられる。

これら添加剤は樹脂成分に対して0.05～5重量%、好ましくは0.1～8重量%混合される。なお、

～10であり、 α -オレフィンの種類および含有量は共重合体の融点が150℃以下になるように選ばれたものである。また上記の共重合体としては、8種のオレフィン成分を含む三元共重合体、たとえばプロビレン・エチレン・ブテン-1共重合体などもあげられる。また表面層のオレフィン系樹脂としては、上記各重合体の任意の混合樹脂であつてもよい。なお、融点は差動熱量計で測定した値であり、混合樹脂の場合は主体ピークから判断できる。

上記オレフィン系樹脂の融点は、150℃以下であり、特に前記基層の混合樹脂の融点より5℃以上低いことが好ましい。この発明においては、上記表面層を設け、更に延伸することによつて、オレフィン系樹脂の融点より低い温度でヒートシールされ、ヒートシールに際して圧力を掛けると、各樹脂の融点より低いヒートシール温度で、強いヒートシール強度が得られる。表面層樹脂の融点が150℃を超えると、ヒートシール性が低下し、またヒートシール時に収縮し、しわが発生し易く

上記添加剤のほか、顔料、染料、紫外線吸収剤等を目的に応じて添加することができる。

この発明の複合フィルムの一つの特長は、横方向もしくは縦方向のいずれか一方の120℃における熱収縮率が他方向の熱収縮率に対して2倍以上である。熱収縮率は横方向もしくは縦方向のいずれが大きいてもよいが、通常広く使用されている逐次2軸延伸においては、延伸ロールによる縦延伸ののちにテンターによる横延伸が行なわれているので、横方向の熱収縮率が縦方向の熱収縮率に対して2倍以上であることがフィルムの製造上好ましい。またこの発明の複合フィルムを円筒状に形成して被包装物に被覆し、熱収縮させて被包装物に密着させる場合において、上記のように横方向の熱収縮率の大きい方がフィルムの裁断上好ましい。従つて、以下に横方向の熱収縮率の大きい場合について説明する。

熱収縮率が縦方向の熱収縮率に対して2倍未満の場合、すなわち縦方向の熱収縮率が横方向の熱収縮率に対して0.5倍を超える場合は、この複合

フィルムを使用して外装したときの外観が低下する。たとえば、複合フィルムの縦方向を軸方向、横方向を円周方向として軸方向にヒートシールし、被包装物の高さと同じ長さを有するフィルム円筒を作成し、このフィルム円筒を被包装物に被覆させて熱収縮させた場合、フィルム円筒は被包装物の外周面に沿って横収縮して密着するが、フィルム円筒の上、下端部はフィルム円筒の縦収縮によつて被包装物の上、下端部より短くなり、しかもその上、下端縁はジグザグ状となつて外観が不良になる。特に印刷した複合フィルムの円筒を使用した場合は、上下端縁において印刷模様の変を生じて外観が低下する。

上記の説明から理解されるように、縦方向の熱収縮率は小さい方が好ましく、一般に15%以下である。一方、横方向の熱収縮率は大きいことが好ましいが通常縦方向の熱収縮率の3.5～4.0倍であり、具体的には熱収縮率が15～80%であることが好ましい。被包装物の外形の凹凸が大きい程、横方向の熱収縮率が大きいことが要求され

た延伸温度は70～160℃、好ましくは80～140℃であり、縦方向の延伸温度が70℃未満では、フィルムの透明性が低くなり、また延伸温度が160℃を超えると、フィルムが延伸ロールに粘着し、中間延伸ロールを用いない場合にネックインの変動が大きくなつて、次工程の横方向の延伸が不安定となるなどの問題がある。

横方向の延伸倍率は、6.0～16倍、好ましくは6.5～12倍であり、さらに横方向の熱収縮性が更に大きいことを要求される場合は7.0～18倍が好ましい範囲である。また延伸温度は80～160℃、好ましくは90～140℃であり、80℃未満ではフィルムの破断回数が多くなり、歩留りが低下し、これに反して160℃を超えると、テンターのクリップ部における破断、フィルム中央部の熱軟化による破断を生ずる。

上記のように延伸されたフィルムは、引き続き120℃、好ましくは80℃以下に温度を下げるか、もしくは0℃、好ましくは10℃付近に急冷して、上記の延伸状態を保持し、もしくは±10

る。

この発明の複合フィルムは、通常の複合フィルムの製造法において、延伸条件を適宜に設定することによつて製造される。すなわち表面層および基層を1つのダイから共押出しするか、もしくは基層を押出し製膜した上面に表面層を押出してラミネートするかして未延伸の複合フィルムを製造し、この未延伸フィルムを少なくとも横方向に延伸、好ましくは縦方向、および横方向に逐次、または同時に延伸する。また基層を押出し製膜し、必要に応じて縦延伸したのち、表面層を押出しラミネートし、さらに横方向に延伸する方法や、基層と表面層を別々に押出し製膜したのち、両者を縦延伸しながらラミネートし、さらに横方向に延伸する方法を使用することもできる。そして上記基層と表面層とをラミネートするに際し、必要に応じて接着剤を使用してもよい。

複合フィルムの製造における縦方向の延伸倍率は、1.0～2.0倍、好ましくは1.0～1.5倍であり、すなわち縦方向の延伸を省く場合もある。ま

多程度の寸法変化させた状態を保持しながら、室温に至るまで2～10秒間放熱する。この延伸後の冷却は、空冷、冷却ロール、冷却ベルト、もしくはこれらの組み合わせによつて行なわれる。

上記のようにして得られた延伸複合フィルムの表面層には、コロナ放電処理、各種ガス雰囲気中における放電処理、酸処理、火炎処理などによる表面活性化処理を施し、必要に応じて印刷、金属蒸着を加工することができる。

この発明による熱収縮性複合フィルムは、これを縦方向を軸とした円筒状に形成し、このフィルム円筒を被包装物に被覆したのち加熱して熱収縮させ被包装物外面に密着させるようにする外装材料として好適である。熱収縮させるための条件は熱風の場合160～200℃、2～10秒間であり、そのときのフィルム温度は80～150℃が好ましい。

被包装物としては、ガラスもしくはプラスチック製のびん、紙、プラスチック、金属その他の材料による容器や、机、椅子等の脚などの線状体、

あるいは球状体があげられる。そして被包装物の保護のみならず、上記外装材料に印刷して品名、宣伝、注意書きなどの表示を行なうことができる。

以下にこの発明の実施例を説明する。

実施例 1

基層として、MI 2.5のアロピレン・エチレン共重合体（エチレン含有量 4.5 重量％）7.5 重量部と、MI 2のブテン・エチレン共重合体（エチレン含有量 8 重量％）2.5 重量部との混合物に、ステアリン酸のグリセリンエステル 0.8 重量部、アルキルアミン型帯電防止剤 0.8 重量部およびエルカ酸アミド 0.1 重量部を添加した組成物を調製した。また表面層として、MI 5のアロピレン・ブテン-1 共重合体（ブテン-1 含有量 2.0 重量％）1.0 重量部、炭酸カルシウム 0.1 重量部、ステアリン酸のグリセリンエステル 0.8 重量部、オレイン酸アミド 0.2 重量部の組成物を調製した。

上記基層および表面層の組成物を 2 台の押出機をもつて溶融押出し、両面に表面層、中央に基層からなるサンドイッチ状の 8 層の未延伸複合フイ

ルム（厚さ 600 μ ）を製造し、次いで 120 $^{\circ}$ C で縦方向に 1.8 倍延伸し、引続き 125 $^{\circ}$ C で横方向に 9 倍延伸し、この緊張状態で 5 秒間、2 % の緩和状態で 4 秒間の熱固定を行ない、さらに 25 $^{\circ}$ C に冷却したのちクリップから取り外し、片面にコロナ放電処理を行なつて厚み 50 μ （基層 44 ミクロン）の熱収縮性複合フィルムを得た。

この熱収縮性フィルムの放電処理面に印刷を施し、円筒状に成形した。このフィルム円筒を直径 50 mm、高さ 150 mm の紙製管状体及びプラスチック管状体の外側にかぶせ、210 $^{\circ}$ C に加熱して、加熱収縮時間による収縮状態を評価した。

なお比較のために、2 軸方向収縮性ポリアロピレンフィルム（比較例 1）、および 1 軸方向収縮性ポリ塩化ビニルフィルム（比較例 2）について同様の試験を行なつた。

上記実施例 1 と比較例 1、2 のフィルムの性質、収縮評価の結果を下記第 1 表に示した。

第 1 表

		実施例 1		比較例 1		比較例 2	
透明度 (%)		92		95		95	
曇 価 (%)		4.0		8.2		2.8	
ヒートシール強度 (g/cm)	115 $^{\circ}$ C	190		0		0	
	120 $^{\circ}$ C	850		0		0	
	180 $^{\circ}$ C	880		0		0	
表面固有抵抗 (Ωcm)		$10^{10.1}$		10^{16} 以上		10^{16} 以上	
5 分加熱収縮率 (%)	80 $^{\circ}$ C	M20	T15.8	M7.5	T8.0	M8.0	T22.0
	120 $^{\circ}$ C	M6.9	T59.0	M29.5	T29.0	M7.0	T29.0
包 装 後 の 外 観	熱収縮時間 (秒)	紙管	プラ管	紙管	プラ管	紙管	プラ管
	8	○	△	×	×	○	△
	5	○	○	×	×	○	○
	10	○	○	△	△	○	稍変形
	20	○	○	×	変形	○	変形
	30	○	変形	×	変形	○	変形
ヒートシール時臭気		なし		なし		あり	

上記第 1 表でみられるように、実施例 1 のフィルムの透明性は、比較例に比べて若干劣るが、実用的な透明性を有しており、また実施例 1 のフィルムはヒートシール強度が大きく、かつ表面固有抵抗は小さくて帯電防止性が優れている。また実施例 1 のフィルムは、従来のポリ塩化ビニルフィルムと同様に、包装後の外観が良好であり、しかもポリ塩化ビニルフィルムに比べてヒートシール性があり、かつヒートシール時の臭気の発生がない。

上記第 1 表における透明度および曇価は、JIS-K6714 に準じて東洋精機社製ヘーズテスターで測定した値である。ヒートシール強度は、東洋精機社製熱傾斜ヒートシーラーにより圧力 1 kg/cm²、0.5 秒間の条件でヒートシールしたのち、その剥離強度を 200 mm/分の速さで測定した値である。表面固有抵抗は、フィルムを 28 $^{\circ}$ C、65 % RH の雰囲気中に 24 時間放置後、尖戸商会製スタチックオネストメータを用いて測定した値である。5 分加熱収縮率中、M は縦方向、T は横方向を示

し、また熱収縮の評価は、○が最良、○が良好、△が実用限界、×が不良で示し、変形はプラスチック管が変形したことを示す。

実施例 2

上記実施例 1 において、表面層として融点の異なる種々の重合体を用い、全厚み 70 μ (基層厚み 60 μ) の熱収縮性 8 層フィルムを得、この 8 層フィルムのコロナ放電処理した片面に、ポリプロピレン用印刷インク (商品名 PP-ST、東洋インキ社製) を用いて印刷した。これらのフィルムのヒートシール性、ヒートシール部のしわの発生、熱収縮後のヒートシール部の外観状況などについて評価した結果を第 2 表に示す。 (以下空白)

表面層樹脂の種類

名 称	MI
A アイソタクトチックポリプロピレン	2.5
B プロピレン・エチレン共重合体 (エチレン含有量 0.4 重量%)	4.0
C プロピレン・エチレン共重合体 (エチレン含有量 8.0 重量%)	2.5
D プロピレン・エチレン共重合体 (エチレン含有量 4.5 重量%)	3.0
E プロピレン・ブテン共重合体 (ブテン-1 含有量 17 重量%)	5.0
F プロピレン・エチレン・ブテン共重合体 (エチレン含有量 6 重量%、ブテン-1 含有量 13 重量%)	7.0

第 2 表

重合体種類	A	B	C	D	E	F
融 点 (℃)	167	164	152	146	138	118
ヒートシール部のしわ	×	×	×	△	△-○	○
熱収縮後の外観	不接着	不接着	部分剥離	やや不良	良好	良好
ヒートシール強度 (g/cm)	120℃	—	—	20	110	810
	180℃	—	—	20	430	860
	140℃	—	10	200	420	880

上記第 2 表におけるヒートシール部のしわは、180℃、圧力 2 kg/cm² で 2 秒間熱板ヒートシールをし、該部分に発生するしわの程度の肉眼で観察して評価し、×はしわが大きくて実用に供し得ないものであり、ヒートシールの不良によつてするめ状のしわを発生する程度であり、△はしわの発生は認められるがほぼ実用化し得る程度のものであり、○は接着が十分でしわの発生がないものである。

また熱収縮後の外観は、ヒートシール部に 210℃の熱風を 5 秒間吹付けて熱収縮させたのちのヒートシール部の外観 (しわ、たるみなど) を肉眼で評価した。ヒートシールが不完全、不十分なものは、熱収縮によつて剥離、浮き上がりなどが発生する。

実施例 8

基層に MI 2.5 のアイソタクトチックポリプロピレン 60 重量%と MI 7.0 のアイソタクトチックポリブテン-1 の 40 重量%との混合樹脂を使用し、また表面層に MI 4.0 のプロピレン・ブテン共重合体

(ブテン-1 含有量 18 重量%) 70 重量%と、MI 4.0 のプロピレン・エチレン共重合体 (エチレン含有量 4.5 重量%) 80 重量%との混合樹脂を使用した。上記基層の混合樹脂を溶融押出して厚み 1100 μ の未延伸シートを得、次いでこの未延伸シートを縦方向に 110℃、4.5 倍延伸し、この一軸延伸シートの両面に上記表面層の混合樹脂を溶融押出して片面厚み 88 μ の表面層をラミネートした。次いでこのラミネートシートを横方向に 125℃、約 8 倍に延伸して全厚み 40 μ の 8 層複合フィルムを得た。得られたフィルムは、透明度 92%、曇価 5%であつた。また熱収縮率は、80℃で MD 2.0%、TD 18.0%、100℃で MD 6.5%、TD 58%であつた。なお、この実施例 8 において、表面層を設けない場合の透明度は 88%、曇価は 10%であつた。

実施例 4

上記実施例 1 において横方向の延伸倍率を変えて、120℃における熱収縮率の横/縦の比率の異なる複合フィルムを製造し、このフィルムを円

筒状にして、直径50mm、高さ150mmの紙製円筒の外側にかぶせ、次いで210℃の熱風を10秒間吹付けて熱収縮させた。このときの紙製円筒の下端からのフィルム下端の浮き上がり距離及び円筒周面における浮き上がり距離の変動範囲を測定した結果を第8表に示す。

第 8 表

熱収縮性倍率(横/縦)	1.2	1.7	2.1	3.0
浮き上がり距離(mm)	2.8~5.7	0.8~1.5	0.2	0
同上変動範囲(mm)	3.4	0.7	0	0

第8表でみられるように、横の熱収縮率が縦の熱収縮率に対して2倍以上のときは、フィルムは熱収縮されてもほとんど浮き上がることはない。

特許出願人 東洋紡績株式会社

代理人 弁理士 坂 野 威 夫

“ “ 吉 田 了 司